

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-307355

(43)Date of publication of application : 17.11.1998

(51)Int.Cl. G03C 1/035
G03C 1/07

(21)Application number : 10-053517

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 05.03.1998

(72)Inventor : KAWAHARA YUSUKE
OKADA HISAHIRO
KIMURA KO

(30)Priority

Priority number : 09 50290 Priority date : 05.03.1997 Priority country : JP

(54) SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC EMULSION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide the silver halide emulsion superior in mono-dispersion performance and high in sensitivity and low in fog improved in pressure resistance by to occupy $\geq 90\%$ of the projection areas of the total silver halide grains and to have \leq a specified value of a variation coefficient in the corresponding circle diameter distribution of the particle allowing specified flat silver halide grains.

SOLUTION: The silver halide emulsion contains the flat silver halide grains having principal (111) faces and an average silver bromide content of ≥ 70 mol.% and an average corresponding circle diameter of $\geq 0.7 \mu\text{m}$ and controlled so that a variation coefficient in the corresponding circle diameter distribution may be $\leq 30\%$, and these flat silver halide grains occupy $\geq 90\%$ of the projection areas of the total silver halide grains. As practicable examples, the flat silver halide grains are formed in the presence of polyalkyleneoxide block copolymer, and at least ≥ 50 number % of the flat grains each has ≥ 10 dislocation lines substantially only in the fringe of each grain.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-307355

(43) 公開日 平成10年(1998)11月17日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

G 0 3 C 1/035

G 0 3 C 1/035

M

A

G

H

1/07

1/07

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願平10-53517

(22) 出願日 平成10年(1998)3月5日

(31) 優先権主張番号 特願平9-50290

(32) 優先日 平9(1997)3月5日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 川原 雄介

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内

(72) 発明者 岡田 尚大

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内

(72) 発明者 木村 耕

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内

(54) 【発明の名称】 ハロゲン化銀写真乳剤

(57) 【要約】

【課題】 単分散性に優れ、かつ写真諸性能の向上を達成し、しかも圧力特性が改良された超薄平板状ハロゲン化銀を含有する乳剤の提供。

【解決手段】 (111) 主面を有し、平均臭化銀含有率が70mol%以上、平均円相当径が0.7 μ m以上、平均粒子厚さが0.07 μ m未満である平板状ハロゲン化銀粒子が全投影面積の90%以上を占め、該粒子の円相当径分布の変動係数が30%以下であることを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (111)主面を有し、平均臭化銀含有率が70m o 1%以上、平均円相当径が0.7 μ m以上、平均粒子厚さが0.07 μ m未満である平板状ハロゲン化銀粒子が全投影面積の90%以上を占め、該粒子の円相当径分布の変動係数が30%以下であることを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤。

【請求項2】 前記平板状ハロゲン化銀粒子がポリアルキレンオキシドブロックコポリマーの存在下で形成されることを特徴とする請求項1記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【請求項3】 前記平板状ハロゲン化銀粒子の個数の50%以上が、実質的にフリンジ部のみに10本以上の転位線が局在することを特徴とする請求項1又は2に記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【請求項4】 前記平板状ハロゲン化銀粒子が粒子表面に潜像形成性化学増感部位を有し、該部位がエピタキシャル配置された少なくとも1種のハロゲン化銀突起部を含むことを特徴とする請求項1乃至3の何れか1項に記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はハロゲン化銀写真乳剤に関し、詳しくは、高感度かつ低カブリであり、更に圧力特性に優れたハロゲン化銀写真乳剤に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、写真用のハロゲン化銀乳剤に対する要請はますます厳しく、高感度で、低カブリ、更に圧力特性等に関して一層高水準の要求がなされてきている。

【0003】平板状ハロゲン化銀粒子（以下、平板状粒子ともいう）はその要求に対して盛んに研究されてきており、特に米国特許第4,434,226号、同4,439,520号、同4,414,310号、同4,433,048号、同4,414,306号及び同4,459,353号等にその製法及び使用技術が開示されており、増感色素による色増感効率の向上を含む感度の向上、感度／粒状性の関係の改良、平板状粒子の特異的な光学的性質によるシャープネスの向上、カバーリングパワーの向上等の利点が知られている。

【0004】上記平板状粒子の中でも、平均粒子厚さが0.07 μ m未満である「超薄平板状粒子」含有乳剤が米国特許第4,672,027号、同5,250,403号、同5,470,698号及び同5,494,789号等が開示されており、更なる感度／粒状性、鮮鋭性、省銀化が達成できることが示されている。しかし、これら超薄平板状粒子含有乳剤は粒子径分布が広く、変動係数が30%を超えるものばかりであり、感度、カブリ等の写真性能を更に向上させるためには、より単分散性の優れた超薄平板状粒子を得る必要がある。

【0005】ところで、超薄平板状粒子は、局部的に圧力が加えられると、写真性能が著しく変動するという重大な課題を有していた。平板状粒子の圧力特性を改良する技術として、例えば米国特許第5,061,609号及び同5,061,616号には沃化物を主平面状に薄層の形態で不均一に分布させる技術が、又特開平7-159914号には塩化物を含有する超薄平板状粒子が開示されており、確かに加圧に対する性能変動が減少していることが示されている。しかしながら、これらの技術では圧力特性の課題を解消するには未だ不十分であった。

【0006】一方、特開昭63-220238号、特開平1-201649号及び同1-329231号等には、平板状ハロゲン化銀粒子に転位線を導入させる技術が開示されており、感度、粒状性及びカブリ等の改良されたハロゲン化銀乳剤が得られることが示されている。しかしながら、上記特許に開示された技術では、転位線の高密度化と位置の限定、更に粒子間での均一性が不十分であり、上記種々の写真性能の十分な改良には未だ至っていない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、単分散性に優れ、かつ写真諸性能の向上を達成し、しかも圧力特性が改良された超薄平板状ハロゲン化銀を含有する乳剤を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は、以下の構成により達成された。

【0009】(111)主面を有し、平均臭化銀含有率が70m o 1%以上、平均円相当径が0.7 μ m以上、平均粒子厚さが0.07 μ m未満である平板状ハロゲン化銀粒子が全投影面積の90%以上を占め、該粒子の円相当径分布の変動係数が30%以下であることを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤。

【0010】好ましい態様としては、前記平板状ハロゲン化銀粒子がポリアルキレンオキシドブロックコポリマーの存在下で形成されること、前記平板状ハロゲン化銀粒子の個数の50%以上が、実質的にフリンジ部のみに10本以上の転位線が局在すること、前記平板状ハロゲン化銀粒子が粒子表面に潜像形成性化学増感部位を有し、該部位がエピタキシャル配置された少なくとも1種のハロゲン化銀突起部を含むこと、が挙げられる。

【0011】以下、本発明を更に詳細に説明する。

【0012】本発明のハロゲン化銀写真乳剤は、

(1) (111)主面を有する

(2) 平均臭化銀含有率が70m o 1%以上

(3) 平均円相当径（平均ECD）が0.7 μ m以上

(4) 平均粒子厚さが0.07 μ m未満の平板状ハロゲン化銀粒子が

(5) 全投影面積の90%以上を占め、

(6) 該粒子の円相当径分布の変動係数が30%以下である、ことを特徴とする。

【0013】本発明のハロゲン化銀写真乳剤（以下、単に乳剤ともいう）に含有される全投影面積の90%以上を占める平板状粒子は全て（111）主面を有している。このような平板状粒子は、典型的には三角形もしくは六角形の主面を有しており、粒子の平板状構造は平行な2枚の双晶面を含むことに起因している。

【0014】本発明の乳剤に含有される全投影面積の90%以上を占める平板状粒子は、該乳剤に含有される全ハロゲン化銀に対する平均臭化銀含有率が70mol%以上であり、例えば沃臭化銀、沃塩臭化銀が含まれる。カメラ感度フィルムの場合、平板状粒子は沃化銀を全ハロゲン化銀に対して少なくとも0.25mol%含有することが好ましく、1.0以上4.0mol%未満含有することが更に好ましい。これらの低レベルの沃化銀含有量は本発明の乳剤においても企図される。

【0015】本発明における平板状粒子には、少量の塩化物イオンを含ませることが可能である。米国特許第5,372,927号（Deltion）には、全ハロゲン化銀粒子に対して塩化銀0.4以上20mol%以下及び沃化銀10mol%以下を含有し、残部が臭化銀である超薄平板状粒子を含有した乳剤が開示されており、塩化物イオンの存在は、実際に平板状粒子の厚さの減少に役立つことが開示されている。

【0016】本発明の乳剤は、上記（1）及び（2）に加え、平均円相当径（平均ECD）が0.7μm以上であり、かつ平均粒子厚さが0.07μm未満である平板状粒子（以下、本発明における0.07μm未満の平板状粒子を超薄平板状粒子という）が全投影面積の90%以上を占める。平均ECDを少なくとも0.7μmに維持することにより実現される利点は、前記米国特許第5,250,403号等が開示されている。極めて大きな平均ECDを有する乳剤は科学的粒子研究用に調製されることはあるが、写真用途の場合、平均ECDは通常10μm未満であり、ほとんどの場合5μm未満であり、1~4μmの範囲であることが特に好ましい。

【0017】平均粒子厚さが0.07μmに達すると、スペクトルの緑色領域及び赤色領域間における反射率の変動がほとんどない。更に、平均粒子厚さ0.08~0.20μmの範囲を有する平板状粒子含有乳剤と比較して、マイナスブルー反射率と青色反射率との間の差は大きくない。可視領域における露光波長からの反射率の大きさのデカップリングにより、緑色及び赤色感色性乳剤（及びより低程度青色感色性乳剤）が同一もしくは類似の平板状粒子含有乳剤を用いて構成できる点でフィルム構成が簡略化される。もし平板状粒子の平均粒子厚さを0.07μm未満に薄くするならば、可視スペクトル内で観察される平均反射率も減少する。

【0018】従って、平均粒子厚さを0.05μm未満に維持することが好ましい。一般的に、沈殿法によって都合よく実現される最小の平均粒子厚さが好ましい。このようにして、平均粒子厚さが約0.03~0.05μmの範囲である超薄平板状粒子含有乳剤が容易に実現される。

【0019】本発明における超薄平板状粒子は、円相当径分布の変動係数（COV）が30%以下であることを特徴とするが、20%以下であることが更に好ましい。ここで本発明における「変動係数」とは、粒子の円相当径（ECD）の標準偏差を平均ECDで割った商に100を乗じた値である。本発明においては、円相当径分布の変動係数が30%以下の超薄平板状粒子を「単分散性に優れた超薄平板状粒子」と称し、又それを含む乳剤を「単分散性に優れた乳剤」と呼ぶ。単分散性に優れた乳剤では、粒子調製後の増感過程において粒子間で均一に増感がかかり易くなること等が推定され、本発明者らはかつて得ることができなかった高感度かつ低カブリな超薄平板状粒子含有乳剤を得ることができた。

【0020】前記米国特許第5,250,403号及び同5,494,789号等が開示されている超薄平板状粒子含有乳剤は、何れも変動係数の値が大きいものばかりであり、本発明の乳剤とはこの点で大きく異なる。

【0021】次に、本発明の乳剤の調製法について説明する。

【0022】ハロゲン化銀粒子の製造過程は、微細なハロゲン化銀核を形成する核形成過程、平板状粒子以外の粒子をオストワルド熟成により消滅させる熟成過程、所望のサイズにまで粒子を成長させる成長過程に大別される。本発明の単分散性に優れた超薄平板状粒子の製造過程は前記米国特許が開示されている調製法を適宜適用できるが、従来の調製法に対して次に示す調製法（1）乃至（3）に変更することにより、本発明の乳剤、即ち単分散性に優れた乳剤が得られる。

【0023】調製法（1）

天然メチオニン含量を減少させる処理をしていないゼラチン状解こう剤を用いて核形成を行い、存在するゼラチン状解こう剤を適度に酸化処理してメチオニンを所望量除去した後及び／又は予め酸化処理を施してメチオニンを実質的に除去したゼラチン状解こう剤を添加した後で、粒子成長を行うことが好ましい。即ち、核形成時に存在していたメチオニンを実質的に全部除去するのではなく、所望量のメチオニンを成長時にも意図的に残存させておくことを意味する。ここで「所望量」とは、単分散性に優れた超薄平板状粒子を得るのに適した量であり、実験的に求めることができる。又、「適度に酸化処理する」とは、前記所望量のメチオニンを残存させるのに適した酸化処理のことであり、酸化剤の種類・濃度、添加条件等によって任意に制御することができる。

【0024】調製法（2）

前記調製法(1)において、核形成開始前から成長過程終了直前までの何れかの間でポリアルキレンオキシッドブロックコポリマーが添加されることが好ましい。更には、核形成開始前から成長過程開始までの何れかの間で前記コポリマーを添加することが特に好ましい。

【0025】調製法(3)

天然メチオニン含量を減少させる処理をしていないゼラチン状解とう剤を用いて核形成を行い、存在するゼラチン状解とう剤を十分に酸化処理してメチオニンを実質的に除去した後及び／又は予め酸化処理を施してメチオニンを実質的に除去したゼラチン状解とう剤を添加した後で粒子成長を行うという過程において、核形成開始前から成長過程終了直前までの何れかの間でポリアルキレンオキシッドブロックコポリマーが添加されることが好ましい。更には、核形成開始前から成長過程開始までの何れかの間で前記コポリマーを添加することが特に好ましい。

【0026】単分散性に優れた超薄平板状粒子を得るのに前記調製法(1)乃至(3)が好ましく適用できる理由として、発明者らは以下のように推定した。

【0027】所望量のメチオニン及び／又はポリアルキレンオキシッドブロックコポリマー存在下で少なくとも粒子成長を行うことによって、粒子成長中でも側面方向への成長抑制性が作用していると推定され、これが単分散性に優れた超薄平板状粒子を得ることに起因していると考えられる。即ち、粒子成長時には側面方向のみでなく主平面方向(厚み方向)にも成長が進行すると推定されるので、核形成過程で形成されるハロゲン化銀核はできる限り小さい方が好ましく、その粒子厚さは、具体的には0.05 μ m未満であることが好ましい。微小なハロゲン化銀核を形成するためには、前記コポリマーが核形成開始前には既に添加されていることが好ましく、更に低分子量ゼラチンを使用して低温環境下で核形成を行うことが特に好ましい。ここで低分子量ゼラチンとは重量平均分子量が70,000以下であり、低温環境下とは5℃以上40℃未満である。

【0028】前記調製法(1)乃至(3)は、何れの方法を適用しても本発明の単分散性に優れた超薄平板状粒子を調製することが可能であるが、ポリアルキレンオキシッドブロックコポリマーの存在下で調製されるのが好ましく、即ち調製法(2)又は(3)の方法が特に好ましい。

【0029】本発明の単分散性に優れた超薄平板状粒子の調製過程で好ましく使用される上記ポリアルキレンオキシッドブロックコポリマーとしては、例えば米国特許第5,210,013号に開示されている化合物が好ましく使用できる。

【0030】本発明の乳剤は、該乳剤に含有される超薄平板状粒子の個数の50%以上が、実質的にフリッジ部のみに10本以上の転位線が局在することが好ましい。

本発明者らは、転位線を粒子内及び粒子間で均一に、更に高密度かつフリッジ部に高度に局在化させることによって、超薄平板状粒子の圧力特性が顕著に改良されることを見出した。

【0031】本発明では、転位線が前記したように粒子のフリッジ部に局在化され、又高密度であることが好ましいが、ハロゲン化銀結晶の転位線に関しては①C.

R. Berry, J. Appl. Phys., 27, 636 (1956), ②C. R. Berry, D. C. Skilman, J. Appl. Phys., 35, 2165 (1964), ③J. F. Hamilton, Phot. Sci. Eng., 11, 57 (1967), ④T. Shiozawa, J. Soc. Phot. Sci. Jap., 34, 16 (1971), ⑤T. Shiozawa, J. Soc. Phot. Sci. Jap., 35, 213 (1972)等の文献があり、X線回折法又は低温透過型電子顕微鏡を用いた直接的観察方法により解析できる。

【0032】本発明でいう「フリッジ部」とは超薄平板状粒子の外周のことを指し、詳しくは平板状粒子の辺から中心にかけての沃化銀の分布において、辺側から見て最初にある点の沃化銀含有率が粒子全体の平均沃化銀含有率を越えた点もしくは下回った点の外側を指す。透過型電子顕微鏡を用いて転位線を直接観察する場合、転位線が発生するほどの圧力をかけないように注意して乳剤から取り出した超薄平板状粒子を電子顕微鏡観察用のメッシュに乗せ、電子線による損傷(例えば、プリントアウト)を防ぐように試料を冷却した状態で透過法により観察を行う。

【0033】超薄平板状粒子の場合、上述した電子顕微鏡を用いて撮影した粒子の写真より、主平面に対して垂直方向から見た場合の各粒子についての転位線の位置と本数を求めることができる。尚、電子線に対する試料の傾斜角度によって転位線は見えたり見えなかったりするので、転位線を漏れ無く観察するには同一粒子についてできるだけ多くの試料傾斜角度での粒子写真を観察して転位線の存在位置を求める必要がある。

【0034】本発明において、「実質的にフリッジ部のみに転位線が局在する」とは、超薄平板状粒子のフリッジ部以外に転位線を3本以上含まないことを意味し、その平板状粒子をフリッジ転位型超薄平板状粒子ともいう。高密度フリッジ転位型平板状粒子の中でも、フリッジ部以外に3本以上の転位線を有する粒子(主平面転位型超薄平板状粒子ともいう)はフリッジ転位型超薄平板状粒子とは区別する。フリッジ転位型超薄平板状粒子、主平面転位型超薄平板状粒子それぞれが乳剤粒子中に占める割合は、粒子200個について転位線を直接観察して求めることができる。

【0035】本発明において、ハロゲン化銀のフリッジ転位型超薄平板状粒子が超薄平板状粒子の個数の50%

以上をしめることが好ましく、更に好ましくは、70%以上、特に好ましくは80%以上である。当該フリンジ転位型超薄平板状粒子がハロゲン化銀粒子の個数の50%以上であると、各粒子の均質性、効率的な化学増感、潜像サイトの集中化という効果が顕著になり好ましい。

【0036】本発明では高圧型電子顕微鏡を用いて同一粒子に対して5°ステップで傾斜角度を変え、4通りの粒子写真を撮影して、転位線の存在位置と本数を求めることができる。

【0037】本発明は、1粒子当たりフリンジ部に10本以上の転位線を含む超薄平板状粒子が全平板状粒子の個数の50%以上を占めることが好ましく、それにより転位が高密度となりやすい。当該個数が50%未満では、粒状性、階調、抗かぶり性等の改善が十分ではないこともある。当該粒子は好ましくは60%以上、特に好ましくは70乃至100%を占めるのがよい。又全平板状粒子の個数の50%以上を占めるのは、好ましくは50本以上、特に好ましくは100本以上の転位線を有する超薄平板状粒子である。転位線が密集して存在する場合、又は転位線が互いに交わって観察される場合には、1粒子当たりの転位線の本数は明確には数えることができない場合がある。しかしながら、これらの場合においても、おおよそ10本、20本、30本という程度には数えることができる。

【0038】次に、本発明において、粒子間で均一な高密度でかつフリンジ部に高度に局在化させた転位線を導入する方法について説明する。

【0039】通常の転位線導入法の場合は高沃化銀相を成長させた後に低沃化銀相を成長させることにより達成されるが、本発明におけるような粒子厚さが0.07μm未満の超薄平板状粒子が主な場合、前記通常の転位線導入方法では粒子間で均一な高密度でかつフリンジ部に高度に局在化させた転位線を導入することが不可能であるばかりでなく、粒子厚さが0.07μm未満である超薄平板状粒子を形成することそのものが困難であることが判明した。本発明者らは、以下の技術を利用することによって、超薄平板状粒子に粒子間で均一に高密度でかつフリンジ部に高度に局在化させた転位線を導入することが可能であることを見出した。

【0040】(1)沃素イオンの反応速度を制御しながら沃素イオンを導入すること、例えば、沃素イオン放出剤と該沃素イオン放出剤の沃素イオンの放出速度を調整する調整剤とを併用する。

【0041】(2)高沃化銀相成長後にpAgを8.5以下に低下させて低沃化銀相を成長させる。

【0042】(1)についての説明をする。(1)の手法で特に著しい効果を得るには、式(1)で表される沃化物イオン放出剤を用いて沃化物イオンを急激に生成せしめながら粒子形成を行う。

【0043】式(1)で表される沃化物イオン放出剤

は、前記の特開平2-68538号にて個々のハロゲン化銀の粒子内及び粒子間のハロゲン組成を均一にするために使用する化合物と部分的に重複する。

【0044】しかしながら、式(1)で表される沃化物イオン放出剤の存在下で沃化物イオンを急激に生成せしめることによりハロゲン化銀粒子形成を行うことによって、高感度で粒状性等が良いハロゲン化銀乳剤を得られることを本発明者らが見出したのは予想外のことであった。

【0045】本発明の下記の式(1)で表される沃化物イオン放出剤について詳細に説明する。

【0046】式(1) $R-I$

式中、Rは塩基、及び/又は求核試薬との反応により沃素原子を沃化銀イオンの形で放出する1価の有機残基を表す。

【0047】式(1)で表される化合物について更に詳細に説明すると、Rは、例えば炭素数1~30のアルキル基、炭素数2~30のアルケニル基、炭素数2~30のアルキニル基、炭素数6~30のアリール基、炭素数7~30のアラルキル基、炭素数4~30の複素環基、炭素数1~30のアシル基、カルバモイル基、炭素数2~30のアルキル又はアリールオキシカルボニル基、炭素数1~30のアルキル、又はアリールスルホニル基、スルファモイル基が好ましい。

【0048】Rとしては炭素数20以下の上記の基が好ましく、12以下の上記の基が特に好ましい。炭素数は溶解性、添加量の点で上記の範囲のものが好ましい。

【0049】また、Rは置換されていることが好ましく、好ましい置換基としては以下のものが挙げられ、該置換基が他の置換基で更に置換されていてもよい。

【0050】例えば、ハロゲン原子(例えば弗素、塩素、臭素、沃素)、アルキル基(例えば、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、t-ブチル、n-オクチル、シクロペンチル、シクロヘキシル)、アルケニル基(例えば、アリル、2-ブテニル、3-ペンテニル)、アルキニル基(例えば、プロパルギル、3-ペンチニル)、アラルキル基(例えば、ベンジル、フェネチル)、アリール基(例えば、フェニル、ナフチル、4-メチルフェニル)、複素環基(例えば、ビリジル、フリル、イミダゾリル、ピペリジル、モルホリル)、アルコキシ基(例えば、メトキシ、エトキシ、ブトキシ)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ、ナフトキシ)、アミノ基(例えば、無置換アミノ、ジメチルアミノ、エチルアミノ、アニリノ)、アシルアミノ基(例えば、アセチルアミノ、ベンゾイルアミノ)、ウレイド基(例えば無置換ウレイド、N-メチルウレイド、N-フェニルウレイド)、ウレタン基(例えば、メトキシカルボニルアミノ、フェノキシカルボニルアミノ)、スルホニルアミノ基(例えば、メチルスルホニルアミノ、フェニルスルホニルアミノ)、スルファモイル基(例えば、スルフ

ァモイル、N-メチルスルファモイル、N-フェニルスルファモイル)、カルバモイル基(例えば、カルバモイル、ジエチルカルバモイル、フェニルカルバモイル)、スルホニル基(例えば、メチルスルホニル、ベンゼンスルホニル)、スルフィニル基(例えば、メチルスルフィニル、フェニルスルフィニル)、アルキルオキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル)、アリールオキシカルボニル基(例えば、フェノキシカルボニル)、アシル基(例えば、アセチル、ベンゾイル、ホルミル、ヒバロイル)、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ、ベンゾイルオキシ)、リン酸アミド基(例えば、N, N-ジエチルリン酸アミド)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ、エチルチオ)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ基)、シアノ基、スルホ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、ホスホノ基、ニトロ基である。

【0051】Rの更に好ましい置換基は、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、O、N又はSを少なくとも1個含有する5又は6員の複素環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基、スルホ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基及びニトロ基である。

【0052】Rの特に好ましい置換基は、アルキレン基に置換する場合はヒドロキシ基、カルバモイル基、低級アルキルスルホニル基又はスルホ基(その塩を含む)であり、フェニレン基に置換する場合はスルホ基(その塩を含む)である。

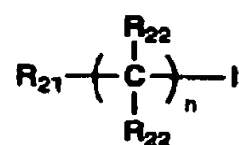
【0053】式(I)の化合物は、好ましくは以下の式(II)又は式(III)で表される化合物である。

【0054】式(II)で表される化合物について説明する。

【0055】

【化1】

式(II)



【0056】式(II)中、R₂₁は電子求引基を表し、R₂₂は水素原子、或いは置換可能な基を表す。

【0057】nは1~6の整数を表し、1~3の整数であることが好ましく、1又は2が特に好ましい。

【0058】R₂₁で表される電子求引基は、好ましくはハメットのσ_p又はσ_m又はσ_lの値が0より大きい有機基である。

【0059】ハメットのσ_p値又はσ_m値は「薬物の構造活性相関」(南江堂刊)96ページ(1979年)

に、またσ_l値は同105ページに記載されており、この表に基づいて選ぶことができる。

【0060】R₂₁として、好ましくは例えば、ハロゲン原子(例えば、弗素、塩素、臭素等)、トリクロロメチル基、シアノ基、ホルミル基、カルボン酸基、スルホン酸基、カルバモイル基(例えば、無置換カルバモイル、ジエチルカルバモイル)、アシル基(例えば、アセチル基、ベンゾイル基)、オキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基)、スルホニル基(例えばメタンスルホニル基、ベンゼンスルホニル基等)、スルホニルオキシ基(例えば、メタンスルホニル基等)、カルボニルオキシ基(例えば、アセトキシ基)、スルファモイル基(例えば、無置換スルファモイル基、ジメチルスルファモイル基)、複素環基(例えば、2-チエニル基、2-ベンゾオキサゾリル基、2-ベンゾチアゾリル基、1-メチル-2-ベンズイミダゾリル基、1-テトラゾリル基、2-キノリル基)が挙げられる。R₂₁の炭素含有量は、好ましくは1乃至20の炭素を含む。

【0061】R₂₁で表される置換可能な基の例としてはRの置換基として列挙したものがそのままあてはまる。

【0062】式(II)の化合物に複数含まれるR₂₁は半数以上が水素原子であることが好ましい。分子内に複数あるR₂₁は同じであっても異なっても良い。

【0063】R₂₁、R₂₂は更に置換されていても良く、好ましい置換基としてはRの置換基として列挙したものが挙げられる。

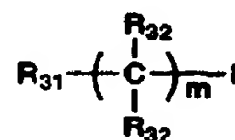
【0064】又、R₂₁とR₂₂、或いは2つ以上のR₂₁が結合して3乃至6員環を形成していても良い。

【0065】次に、式(III)で表される化合物について説明する。

【0066】

【化2】

式(III)



【0067】式(III)中、R₃₁はR₂₁、O-基、R₂₁、S-基、(R₂₁)₂N-基、(R₂₁)₂P-基又はフェニルを表し、R₃₂は水素原子、炭素数1~30のアルキル基、炭素数2~30のアルケニル基、炭素数2~3のアルキニル基、炭素数6~30のアリール基、炭素数7~30のアラルキル基、炭素数4~30の複素環基を表す。炭素数は溶解性、添加量の点で上記の範囲のものが好ましい。

【0068】R₃₁が(R₂₁)₂N-基、(R₂₁)₂P-基を表すとき、それぞれ2つのR₂₁基は同じであっても異なっても良い。R₃₁はR₂₁、O-基であることが好ま

しい。

【0069】 R_{11} 及び m は式(II)の R_{11} 及び n と同義であり、複数の R_{11} はそれぞれ同じであっても異なってもよい。 R_{11} で表される置換可能な基の例としては、 R の置換基として列挙したものがそのままあてはまる。 R_{11} としては水素原子が好ましい。

【0070】 m は1、2、4又は5が好ましく、2が特に好ましい。 R_{11} 、 R_{12} は更に置換されていても良く、好ましい置換基としては R の置換基として列挙したものが挙げられる。

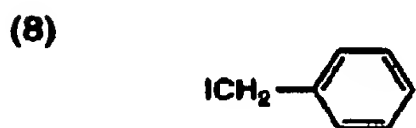
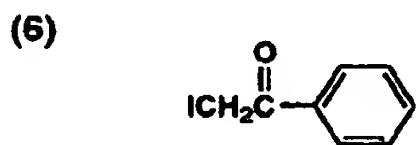
10

【0071】又、 R_{11} と R_{12} 或いは2つ以上の R_{11} が結合して環を形成していても良い。

【0072】以下に本発明の式(I)、式(II)及び式(III)で表される化合物の具体例を示すが、本発明の化合物はこれらに限定されるものではない。

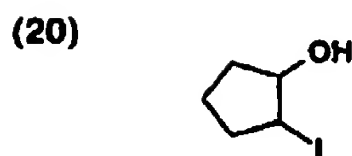
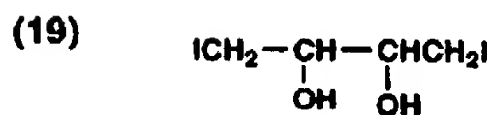
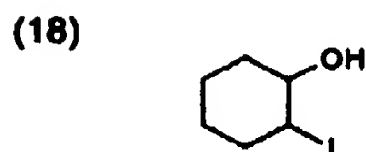
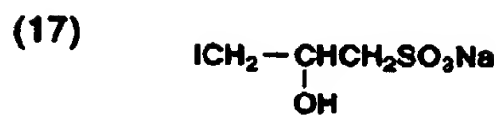
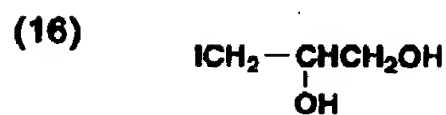
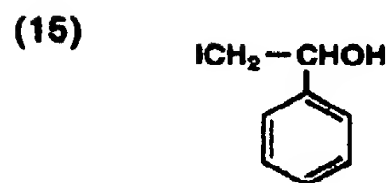
【0073】

【化3】



【0074】

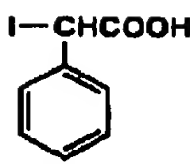
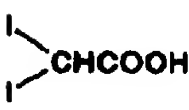
【化4】



【0075】

【化5】

40

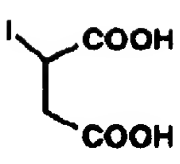
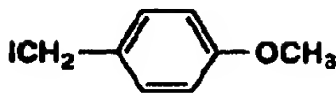
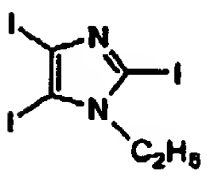
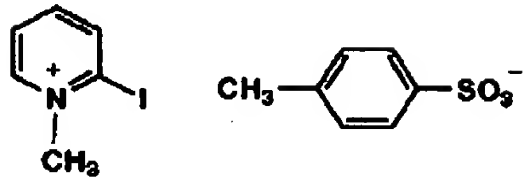
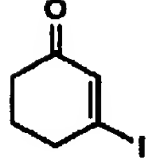
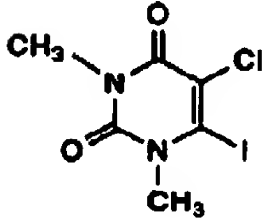
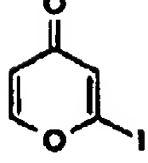
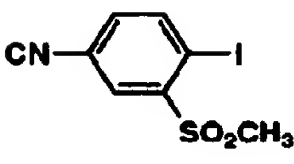
- (21) ¹³

- (22) $I(CH_2)_2SO_2CH_2CONH_2$
- (23) $I(CH_2)_2NH_2$
- (24) $I(CH_2)_2NHSO_2CH_3$
- (25) $I(CH_2)_2NHCOCH_3$
- (26) $I(CH_2)_2OCH_3$
- (27) $I(CH_2)_2SCH_3$
- (28) 
- (29) $ICH_2-CH(OH)CH_2I$
- (30) $I(CH_2)_2SO_2NH_2$

[0076]
 [化6]

(8)

特開平10-307355

14

- (31) 
- (32) 
- (33) 
- (34) 
- (35) 
- (36) 
- (37) 
- (38) 

30 (37)

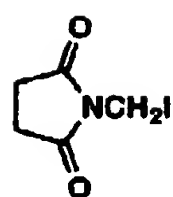
40 [0077]
 [化7]

(9)

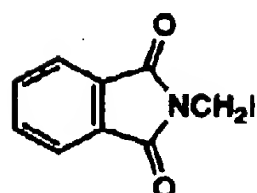
特開平 10-307355

(39)

15



(40)



(41)



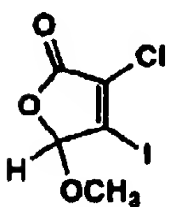
(42)



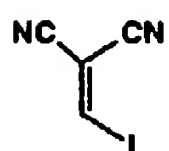
(43)



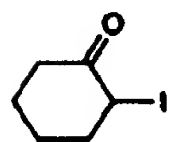
(44)



(45)



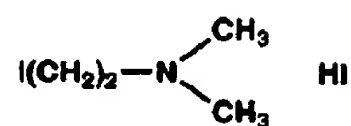
(46)



(47)



(48)



(49)



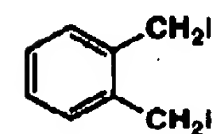
(50)



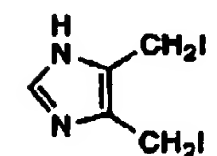
(51)



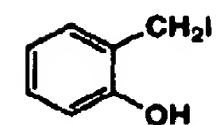
(52)



(53)



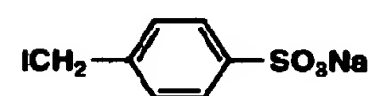
(54)



(55)



(56)



(57)



[0079]

[化9]

40

[0078]
[化8]

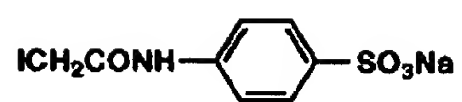
(10)

特開平10-307355

18

17

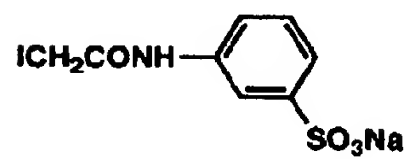
(58)



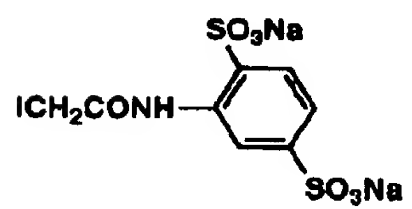
[0080]

[化10]

(59)

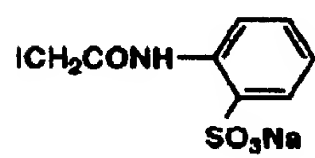


(60)

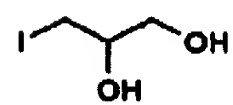


10

(61)



(62)

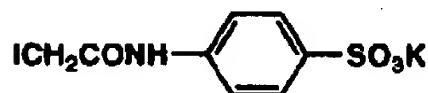


20

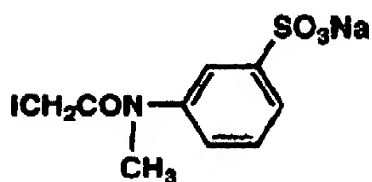
(63)



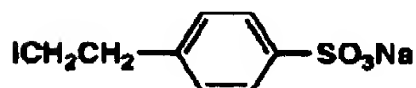
(64)



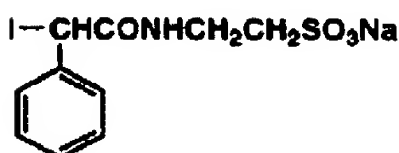
(65)



(66)



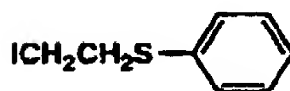
(67)



(68)



(69)



【0081】沃化物イオン放出剤は次の合成法に準じて合成することができる。

【0082】J. Am. Chem. Soc., 76, 3227-8 (1954), J. Org. Chem., 16, 798 (1951), Chem. Ber., 97, 390 (1964), Org. Synth., V, 478 (1973), J. Chem. Soc., 1951, 1851, J. Org. Chem., 19, 1571 (1954), J. Chem. Soc., 1952, 142, J. Chem. Soc., 1955, 1383, Angew. Chem., Int. Ed., 11, 229 (1972), Chem. Comm., 1971, 1112.

【0083】沃化物イオン放出剤は沃化物イオン放出調節剤（塩基及び／又は求核試薬）との反応により沃化物イオンを放出するが、この際に用いる求核試薬としては好ましくは以下の化学種が挙げられる。

【0084】例えば、水酸化物イオン、亜硫酸イオン、ヒドロキシルアミン、チオ硫酸イオン、メタ重亜硫酸イオン、ヒドロキサム酸類、オキシム類、ジヒドロキシベ

ンゼン類、メルカプタン類、スルフィン酸塩、カルボン酸塩、アンモニア、アミン類、アルコール類、尿素類、チオ尿素類、フェノール類、ヒドラジン類、ヒドラジド類、セミカルバジド類、ホスフィン類、スルフィド類が挙げられる。

【0085】本発明の乳剤の製造に際して、塩基や求核試薬の濃度、添加方法、又、反応液の温度をコントロールすることにより沃化物イオンの放出速度、タイミングをコントロールすることができる。塩基として好ましくは水酸化アルカリが挙げられる。

【0086】沃化物イオンを急激に生成せしめるのに用いる沃化物イオン放出剤及び沃化物イオン放出調節剤の好ましい濃度範囲は $1 \times 10^{-7} \sim 20 \text{ M}$ (mol/l)であり、より好ましくは $1 \times 10^{-5} \sim 10 \text{ M}$ 、更に好ましくは $1 \times 10^{-4} \sim 5 \text{ M}$ 、特に好ましくは $1 \times 10^{-3} \sim 2 \text{ M}$ である。

【0087】濃度が 20 M を下回ると、分子量の大きい沃化物イオン放出剤及び沃化物イオン放出剤の添加量が粒子形成容器の容量に対して少なく維持できるため好ましい。

【0088】又、 1×10^{-7} を下回ると沃化物イオン放出反応速度が遅くなり、沃化物イオン放出剤を急激に生成せしめるのが困難になるため好ましくない。

【0089】好ましい温度範囲は30～80℃であり、より好ましくは35～75℃、特に好ましくは35～60℃である。

【0090】温度が80℃を上回る高温では一般に沃化物イオン放出反応速度が極めて速くなり、30℃を下回る低温では一般に沃化物イオン放出反応速度が極めて遅くなるため、それぞれ使用条件が限られ好ましくない。

【0091】本発明の乳剤を製造する際、沃化物イオンの放出の際に塩基を用いる場合、液pHの変化を用いても良い。

【0092】この時、沃化物イオンの放出速度、タイミングをコントロールするのに好ましいpHの範囲はpH調節後のpHが2～12であり、より好ましくは3～11、特に好ましくは5～10、最も好ましくは7.5～10.0である。pH7の中性条件下でも水のイオン積により定まる水酸化物イオンが調節剤として作用する。

【0093】又、求核試薬と塩基を併用しても良く、この時もpHを上記の範囲でコントロールし、沃化物イオンの放出速度、タイミングをコントロールしても良い。

【0094】沃化物イオン放出剤から放出される沃化物イオンの量の好ましい範囲は、全ハロゲン化銀量に対して0.1～20モル%であり、より好ましくは0.3～15モル%、特に好ましくは1～10モル%であるが、目的に応じて選んで良い。20モル%を超えると一般に現像速度が遅れるため好ましくない。

【0095】沃化物イオン放出剤から沃素原子を沃化物イオンの形で放出させる場合、全沃素原子を放出させても良いし、一部は分解せずに残っていても良い。

【0096】沃化物イオン放出剤からの沃化物イオン放出速度について具体的に述べる。例えば、転位線導入過程において沃化物イオンを急激に生成せしめながら沃化銀を含むハロゲン化銀相を平板状粒子のエッジに形成することは、転位線を高密度に導入する上で好ましい。もしも沃化物イオンの供給速度が遅すぎると、つまり沃化銀を含むハロゲン化銀相を形成する時間が長すぎると、その間に沃化銀を含むハロゲン化銀相は再溶解してしまい転位線密度は減少してしまう。一方、沃化物イオンをゆっくり供給することは沃化物イオンのローカリティー（不均一分布）を生じない。つまり粒子内及び粒子間で均一な転位線導入を行う上で好ましい。

【0097】従って、大切なことは沃化物イオンを急激に、しかもローカリティーを生じないように生成せしめることである。沃化物イオンのローカリティーが大きい領域が出来てしまうのは、粒子形成容器の反応液中に沃化物イオン放出剤、或いはこれと併用する沃化物イオン放出調節剤を添加する時、この添加口付近に生じる添加物の局所的な濃度の不均一分布に対して沃化物イオン放

出反応が速すぎるからである。

【0098】放出された沃化物イオンがホスト粒子に沈着する時間は極めて速く、粒子成長はこの沃化物イオンのローカリティーの大きい添加口付近の領域で起こるため、粒子間で不均一な粒子成長が起こる。ゆえに、沃化物イオンのローカリティーを生じないような沃化物イオン放出速度を選ばなければならない。

【0099】従来の方法（例えば沃化カリウム水溶液を添加する）では、例え沃化カリウム水溶液などを希釈して添加するなどしても沃化物イオンをフリーな状態で添加するため、沃化物イオンのローカリティーを少なくしようとしても限界がある。つまり、従来の方法では粒子内及び粒子間の不均一なく粒子形成を行うことは困難であった。しかし、沃化物イオン放出速度をコントロールすることが出来ることにより、従来の方法に比べて沃化物イオンのローカリティーを少なくできる。

【0100】本発明者らは沃化物イオンのローカリティーが大きい従来の沃化物イオン供給法を用いて平板状粒子の転位導入を行おうとすると実質的にフリンジ部のみに限定して高密度な転位を粒子内及び粒子間で均質に導入することができないと考え、沃化物イオンのローカリティーが少ない沃化物イオンを急激に生成せしめる方法を用いて平板状粒子への転位導入を試みた。その結果、転位線を高密度に保ったまま平板状粒子のフリンジ部に高度に局在して導入でき、一粒子内及び粒子間同士で均質に転位を分布させることを本発明者らは見出した。

【0101】沃化物イオン放出速度は、前記のように温度、沃化物イオン放出剤及び沃化物イオン放出調節剤の濃度をコントロールすることで決定でき、目的に応じて選んで良い。

【0102】好ましい沃化物イオン放出速度は、粒子形成容器の反応液中に存在する沃化物イオン放出剤の全重量の100乃至50%が連続した180秒以内1秒以上に沃化物イオンの放出を完了する速度であり、より好ましくは120秒以内に、特に好ましくは60秒以内に沃化物イオンの放出を完了する速度である。

【0103】上記「連続した180秒以内」とは、沃化物イオン放出反応が連続している間の180秒以内をいい、その連続した反応中の任意の時点から起算して沃化物イオン放出時間を計測して良い。

【0104】又、沃化物イオン放出反応期を2回以上に分割した時は最初の沃化物イオン放出反応期の任意の時点或いは2回目以降の沃化物イオン放出反応期の任意の時点から起算してその時に反応液中に存在する沃化物イオン放出剤からの沃化物イオン放出速度を求めて良い。

【0105】180秒を超えると一般に放出速度が遅く、又1秒未満では放出速度が速すぎて使用条件が限られる。又50%未満であっても同様である。

【0106】又、粒子形成容器の反応液中に存在する沃化物イオン放出剤の100乃至70%が連続した180

秒以内に沃化物イオンの放出を完了する速度はより好ましく、更に、好ましくは100乃至80%が、特に好ましくは100乃至90%が連続した180秒以内に沃化物イオンの放出を完了する速度である。

【0107】沃化物イオンを急激に生成せしめる反応が、沃化物イオン放出剤濃度と沃化物イオン放出調節剤濃度に実質的に比例する2次反応で表される場合（水中、40℃）、本発明において好ましいのは2次反応速度定数が1000乃至 5×10^{-1} ($M^{-1} \cdot sec^{-1}$)であり、より好ましくは100乃至 5×10^{-2} ($M^{-1} \cdot s * 10$

化合物番号	沃化物イオン放出調節剤	k
11	水酸化物イオン	1.3
1	亜硫酸イオン	1×10^{-1} 以下
2	亜硫酸イオン	0.29
58	亜硫酸イオン	0.49
63	亜硫酸イオン	1.5
22	水酸化物イオン	720

沃化物イオン放出のコントロールは次のような方法が好ましい。即ち、粒子形成容器が反応液中に添加された既に均一に分布している沃化物イオン放出剤からpH、求核性物質の濃度、温度などを変化させることにより、通常は低pHから高pHへの変化により、沃化物イオンを反応液の全体で均一にコントロールしながら放出させる方法である。

【0109】沃化物イオン放出時にpHを上げるためのアルカリ、併用する求核性物質は沃化物イオン放出剤が全体に均一に分布している状態で添加することが好ましい。

【0110】次に前記(2)について説明する。

【0111】(2)は、基盤となる粒子各々のエッジ部に高沃化銀相を形成した後、その外側にハロゲン化銀シェルを形成する際にpAgを8.5以下に低下させて、シェル（低沃化銀相）を形成することによって達成することができる。

【0112】高沃化銀相の形成は、pAgは、8.0以下が好ましく、より好ましくは、6.0～8.0で行う。

【0113】溶液中のpAgは銀イオン濃度の対数にマイナス1を掛けた数字で、当業界で知られる通常の方法で測定される。

【0114】前記2つの導入方法は単独で利用しても良いが、2つを同時に併用することによって更に大きな効果を示すことが判明した。

【0115】本発明の乳剤は、粒子表面に潜像形成性化学増感部位を有し、該部位がエピタキシャル配置された少なくとも1種のハロゲン化銀突起部を含む超薄平板状粒子を含有することが好ましい。即ち、硫黄に代表されるカルコゲン増感及び／又は金増感等の化学増感が、エピタキシャル配置されたハロゲン化銀突起部に少なくとも施されていることを意味する。

* sec^{-1})であり、特に好ましくは10乃至0.1 ($M^{-1} \cdot sec^{-1}$)である。

【0108】実質的に2次反応であるとは、相関係数が1.0乃至0.8であることをいう。沃化物イオン放出剤の濃度が 10^{-4} 乃至 $10^{-1}M$ 、沃化物イオン放出調節剤の濃度が 10^{-1} 乃至 $10^{-4}M$ の範囲で、水中、40℃の条件下において擬1次反応とみなせる条件下で測定した代表的な2次反応速度定数k ($M^{-1} \cdot sec^{-1}$)を挙げると、以下の通りである

【0116】基盤となる超薄平板状粒子（以下「ホスト平板粒子」と呼ぶこともある）の選択された部位にハロゲン化銀突起部をエピタキシャル配置することにより、像様露光での光子吸収により放出された伝導帯電子の増感部位への競争が減少され、よって感度が向上することが一般的にいわれている。米国特許第4,435,501号では、ホスト平板粒子の表面の選択された部位に銀塩をエピタキシャル付着することによる感度の向上を開示している。該特許では感度の増加は銀塩のエピタキシャル付着をホスト平板粒子の表面積の小部分に制限したためとしている。

【0117】即ち、ホスト平板粒子の主平面の限定された部分へのエピタキシャル配置は、主平面の全部又は殆どを覆うエピタキシャル配置よりも効率的であり、更に好ましいのは、ホスト平板粒子のエッジに実質的に制限され、且つ主平面への被覆量が限定されるエピタキシャル配置であり、更に効率的で好ましいのは、ホスト平板粒子のコーナー或いはその近傍又は他の別個の部位に制限されるエピタキシャル配置である。ホスト平板粒子それ自体の主平面のコーナーの間隔は、光電子競争をほぼ最大感度が実現できる程度に十分減少させる。前記米国特許では、エピタキシャル付着速度を遅くすることにより、ホスト平板粒子へのエピタキシャル配置部位の数を減少できることが開示されている。よって、本発明においても、ホスト平板粒子の表面積にエピタキシャル配置されるハロゲン化銀突起部は、ホスト平板粒子の表面積の小部分に制限することが好ましく、コーナー又はその近傍に制限されることが特に好ましい。具体的には50%未満であることが好ましく、30%未満であることが更に好ましい。又、エピタキシャル配置されるハロゲン化銀突起部の銀量は、ホスト平板粒子の銀量に対して0.3以上25%以下であることが好ましく、0.5以上15%以下であることが更に好ましい。

【0118】本発明の最も好ましい態様の1つとしては、エピタキシャル配置されるハロゲン化銀突起部はホスト平板粒子のコーナー又はその近傍の制限された位置に形成されることが好ましく、これを達成するための方法としては公知の方法を適用することができる。前記米国特許では、分光増感色素やアミノアザインデン類を部位指向体 (site director) として吸着させる方法が開示されており、本発明においても好ましく適用できる。

【0119】ホスト平板粒子である超薄平板状粒子の構造的崩壊を回避するために、エピタキシャル配置されるハロゲン化銀突起部は、その総溶解度がホスト平板粒子を形成するハロゲン化銀の総溶解度よりも高いことが好ましい。よって、エピタキシャル配置されるハロゲン化銀突起部は、具体的には塩化銀であることが好ましい。

【0120】塩化銀は、臭化銀のように面心立方格子構造を形成するので、エピタキシャル付着を容易にする。超薄平板状粒子の構造的-一体性を保持するために、エピタキシャル付着は、超薄平板状粒子を形成するハロゲン化物の溶解性を制限する条件下で行われることが好ましい。しかし、エピタキシャル配置されたハロゲン化銀突起部のハロゲン化物が、ホスト平板粒子からのものであることが意図される場合がある。即ち、少量の臭化物及び場合によっては沃化物を含有する塩化銀突起部が具体的に意図される。

【0121】本発明の乳剤においては、超薄平板状粒子中にドーバントを含有することが好ましい。ここで「ドーバント」とは、超薄平板状粒子を形成するハロゲン化銀の面心立方結晶格子構造内に組み込まれる銀及びハロゲン化物イオン以外の物質を意味する。ドーバントの導入は、高濃度での導入及び／又は粒子核形成前、粒子核形成中又は粒子核形成直後に導入される場合は、形成中の超薄平板状粒子の厚さを増加させる原因になるが、本発明においては、粒子成長過程で導入させることが好ましく、この場合は厚さの増加を引き起こさないという効果がある。よってドーバントは、粒子成長過程の初期に適量導入しそのまま継続するか、粒子成長過程の後期段階で導入することが好ましい。又、ドーバントは、超薄平板状粒子の厚さの増加を完全に回避しながら、後述するハロゲン化銀突起部を形成するときに導入することも可能である。一部分を超薄平板状粒子に導入し、残部をハロゲン化銀突起部に導入することも可能であり、特に好ましい。上記ドーバントは種々の公知のドーバントを適用できるが、特開平8-69069号に記載されているドーバントが特に好ましい。

【0122】本発明の乳剤は、硫黄に代表されるカルコゲン及び／又は金による化学増感が施されていることが好ましい。エピタキシャル配置されたハロゲン化銀突起部を有する超薄平板状粒子の場合は、それ自体で硫黄及び／又は金を用いた実質的に最適な化学増感により得ら

れるのに匹敵する程度にまで感度を増加させるが、その上にハロゲン化銀をエピタキシャル配置した超薄平板状粒子に化学増感が施されると、更に感度が増加するため好ましい。

【0123】化学増感法は公知の方法を適用でき、例えばResearch Disclosure (以下、RD)、1989年12月、アイテム308119、セクションIII「化学増感」に記載されている。化学増感剤も、公知の種々のものを適用できる。特にエピタキシャル配置されたハロゲン化銀突起部を有する超薄平板状粒子の場合は、硫黄増感剤を、ミドルカルコゲン (典型的には硫黄) 及び貴金属 (典型的には金) 化学増感剤と組み合わせる用いることが好ましい。意図する硫黄増感剤には、米国特許第3,271,157号、同3,574,628号及び同3,737,313号に記載されているチオエーテル類が含まれる。好ましい硫黄増感剤は、米国特許第2,222,264号、同2,448,534号及び同3,320,069号に記載されているチオシアネート類である。又好ましい種類のミドルカルコゲン増感剤は、米国特許第4,749,646号及び同4,810,626号に記載されている種類のテトラ置換ミドルカルコゲン尿素である。

【0124】本発明の超薄平板状粒子含有乳剤は、特定波長域の光に対する感度を増加させるために、分光増感を施されていることが好ましい。分光増感法、分光増感色素は、公知の種々のものを適用でき、例えばRD、1989年12月、アイテム308119、セクションIV「分光増感及び減感」に記載されている。エピタキシャル配置されたハロゲン化銀突起部を有する超薄平板状粒子の場合は、前述したようにエピタキシャル付着時に部位指向体として既に分光増感色素が吸着されている場合が多いため、特に有利である。この場合、エピタキシャル付着時に添加する分光増感色素は適宜選択して使用することが好ましく、必要に応じて増感工程で更に分光増感色素を追加することも可能である。

【0125】本発明の乳剤は、更に何れかの通常の方法により、種々の写真感光材料に使用することができる。1つの態様としては、例えば少なくとも2層のハロゲン化銀乳剤層を有する多層写真感光材料に使用するのに適し、又カラーネガフィルム、カラーリバーサルフィルムのような多層写真感光材料である場合、上層側に塗設した乳剤層は下層側のそれより短い波長の光に感光する場合が多い。

【0126】本発明の乳剤は下層で感光することを意図しているマイナスブルー光の散乱が大きく減少し、透過性に優れており、上層のハロゲン化銀乳剤層にも好ましく適用できる。

【0127】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明の態様はこれに限定されない。尚、ハロゲ

ン化物イオン濃度は、銀に対するモル% (M%) で表す。

【0128】実施例1

〈乳剤A〉

(薄い平板状粒子 比較) 攪拌機を備えた容器に、石灰処理骨ゼラチン3.75g、KBr4.76g、消泡剤、及び39℃でpHを1.8に調整するのに十分な量の硫酸、及び水6リットルを入れた。AgNO₃溶液とハロゲン化物(KBrとKIをそれぞれ98.5M%及び1.5M%)溶液(両方2.5M)とを、ヨウ臭化銀0.01335モルを生成するのに十分な量でバランスをとり、同時に添加することにより達成された核形成中、pBrとpHは、最初に反応器内溶液で設定された値にほぼ維持された。核形成に続いて、温度を9分間で54℃に上昇させた。反応器とその内容物とを、この温度で9分間保持した後、石灰処理骨ゼラチン100gを水1.5リットルに溶解した溶液を54℃で反応器に添加した。次に、pHを5.90に上昇させ、1M KBr溶液を反応器に添加した。核形成から24.5分後、成長段階が始まり、その間に2.5M AgNO₃、2.8M KBr及びAgI(Lippmann)の0.148M懸濁液を、(a)成長しているハロゲン化銀結晶中のヨウ化物レベルを4.125M%に均一に維持すること、及び(b)ヨウ臭化銀が0.848モル生成するまで、反応器内pBrを、核形成と成長の始まる前に上記したKBrの添加により得られた値に維持するように比例させて添加した(53.33分間、一定流量)。その後、1M KBrを添加して過剰Br⁻濃度を調整し、pBrが2.20になるまで添加を行った。続いて、2.5M AgNO₃、2.8M KBr及びAgI(Lippmann)の0.148M懸濁液の流入を再開した(添加流量を加速し、セグメント初期流量:セグメント最終流量=1:12.6)。又、添加は反応器内のpBrが2.20を維持するように2.8M KBr及びAgI(Lippmann)の0.148M懸濁液の流量を調節しながら行った。その結果、ヨウ臭化銀が合計19.5モル(4.125M%I)生成した。AgNO₃、AgI及びKBrの添加が完了したとき、生じた乳剤を凝集洗浄し、pHとpBrをそれぞれ保存値6と2.5に調整した。得られた乳剤を、走査電子顕微鏡(SEM)により調査した。総粒子投影面積の99.5%を超える割合を平板状粒子が占めていた。この乳剤は主平面が(111)面で、平均ECDは1.88μmであり、それらの変動係数COVは32であった。平板状粒子が、存在する粒子のほぼ全てを占めているので、平均粒子厚さを下記の色素吸着法を用いて測定した。飽和被覆量に必要とされる1,1'-ジエチル-2,2'-シアニン色素のレベルを測定し、この色素の溶液吸収係数が77,300リットル/モル^{cm}であり、1モル当たりの部位面積を0.566nm²とし

て、表面積についての式を解いた。色素吸着測定から求めた乳剤粒子の平均厚さは、0.140μmであった。

【0129】〈乳剤B〉

(超薄平板状粒子 比較) 攪拌機を備えた容器に、石灰処理骨ゼラチン3.75g、KBr4.76g、消泡剤、及び39℃でpHを1.8に調整するのに十分な量の硫酸、及び水6リットルを入れた。AgNO₃溶液とハロゲン化物(KBrとKIをそれぞれ98.5M%及び1.5M%)溶液(両方2.5M)とを、ヨウ臭化銀0.01335モルを生成するのに十分な量でバランスをとり、同時に添加することにより達成された核形成中、pBrとpHは、最初に反応器内溶液で設定された値にほぼ維持された。核形成に続いて、Oxone(商標)(2KHSO₅・KHSO₄・K₂SO₄, Aldrich製)128mgを水20mlに溶解した溶液を添加することにより反応器内ゼラチンを迅速に酸化し、温度を9分間で54℃に上昇させた。反応器とその内容物とを、この温度で9分間保持した後、メチオニン酸化石灰処理骨ゼラチン100gを水1.5リットルに溶解した溶液を54℃で反応器に添加した。次に、pHを5.90に上昇させ、1M KBr 122.5mlを反応器に添加した。核形成から24.5分後、成長段階が始まり、その間に2.5M AgNO₃、2.8M KBr及びAgI(Lippmann)の0.148M懸濁液を、(a)成長しているハロゲン化銀結晶中のヨウ化物レベルを4.125M%に均一に維持すること、及び(b)ヨウ臭化銀が0.848モル生成するまで、反応器内pBrを、核形成と成長の始まる前に上記したKBrの添加により得られた値に維持するように比例させて添加した(53.33分間、一定流量)。その後、1M KBr溶液を添加して過剰Br⁻濃度を増加させ、pBrが1.28になるまで添加を行った。続いて、2.5M AgNO₃、2.8M KBr及びAgI(Lippmann)の0.148M懸濁液の流入を再開した(添加流量を加速し、セグメント初期流量:セグメント最終流量=1:12.6)。又、添加は反応器内のpBrが1.28を維持するように2.8M KBr及びAgI(Lippmann)の0.148M懸濁液の流量を調節しながら行った。その結果、ヨウ臭化銀が合計9モル(4.125M%I)生成した。AgNO₃、AgI及びKBrの添加が完了したとき、生じた乳剤層を凝集洗浄し、pHとpBrをそれぞれ保存値6と2.5に調整した。得られた乳剤を、乳剤Aと同様に調査した。総粒子投影面積の99.5%を超える割合が平板状粒子により占められていた。この乳剤は主平面が(111)面で、平均ECDは1.91μmであり、それらのCOVは37であった。平板状粒子が、存在する粒子のほぼ全てを占めているので、平均粒子厚さを乳剤Aについて記載したのと同様に色素吸着法を用いて測定した。色素吸着測定から求めた乳剤粒子の平均厚さは、0.0

63 μm であった。

【0130】〈乳剤C〉

(超薄平板状粒子 本発明) 攪拌機を備えた容器に、石灰処理骨ゼラチン3.75g、KBr4.76g、消泡剤、及び39℃でpHを1.8に調整するのに十分な量の硫酸、及び水6リットルを入れた。AgNO₃溶液とハロゲン化物(KBrとKIをそれぞれ98.5M%及び1.5M%)溶液(両方2.5M)とを、ヨウ臭化銀0.01335モルを生成するのに十分な量でバランスをとり、同時に添加することにより達成された核形成中、pBrとpHは、最初に反応器内溶液で設定された値にほぼ維持された。核形成に続いて、Oxone(商標)(2KHSO₅・KHSO₄・K₂SO₄ Aldrich製)30mgを水20mlに溶解した溶液を添加することにより反応器内ゼラチンを迅速に酸化し、温度を9分間で54℃に上昇させた。反応器とその内容物とを、この温度で9分間保持した後、メチオニン酸化石灰処理骨ゼラチン100gを水1.5リットルに溶解した溶液を54℃で反応器に添加した。次に、pHを5.90に上昇させ、1M KBr 122.5mlを反応器に添加した。核形成から24.5分後、成長段階が始まり、その間に2.5M AgNO₃、2.8M KBr及びAgI(Lippmann)の0.148M懸濁液を、(a)成長しているハロゲン化銀結晶中のヨウ化物レベルを4.125M%に均一に維持すること、及び(b)ヨウ臭化銀が0.848モル生成するまで、反応器内pBrを、核形成と成長の始まる前に上記したKBrの添加により得られた値に維持するように比例させて添加した(53.33分間、一定流量)。その後、1M KBr溶液を添加して過剰Br⁻濃度を増加させ、pBrが1.28になるまで添加を行った。続いて、2.5M AgNO₃、2.8M KBr及びAgI(Lippmann)の0.148M懸濁液の流入を再開した(添加流量を加速し、セグメント初期流量:セグメント最終流量=1:12.6)。又、添加は反応器内のpBrが1.28を維持するように2.8MKBr及びAgI(Lippmann)の0.148M懸濁液の流量を調節しながら行った。その結果、ヨウ臭化銀が合計9モル(4.125M% I)生成した。AgNO₃、AgI及びKBrの添加が完了したとき、生じた乳剤層を凝集洗浄し、pHとpBrをそれぞれ保存値6と2.5に調整した。得られた乳剤を、乳剤Aと同様にして調査した。総粒子投影面積の99.5%を超える割合が平板状粒子により占められていた。この乳剤は主平面が(111)面で、平均ECDは1.89 μm であり、それらのCOVは29であった。平板状粒子が、存在する粒子のほぼ全てを占めているので、平均粒子厚さを乳剤Aについて記載したのと同様に色素吸着法を用いて測定した。色素吸着測定から求めた乳剤粒子の平均厚さは、0.064 μm であった。

【0131】〈乳剤D〉

(超薄平板状粒子 本発明) 上記乳剤Cの調製過程において、石灰処理骨ゼラチン3.75g、KBr4.76g、消泡剤、及び39℃でpHを1.8に調整するのに十分な量の硫酸、及び水6リットルの他に、攪拌機に予めポリアルキレンオキシドブロックコポリマーとして旭電化(株)製PLURONIC L-101(商品名)を1.15g含有させた以外は乳剤Cと同様に調製した。得られた乳剤を乳剤Aと同様にして調査した結果、総粒子投影面積の99.5%を超える割合が平板状粒子により占められていた。乳剤粒子の平均ECDは1.88 μm であり、それらのCOVは26であった。色素吸着法から求めた乳剤粒子の平均厚さは、0.065 μm であった。

【0132】〈乳剤E〉

(超薄平板状粒子 本発明) 攪拌機に予め含有させる旭電化(株)製PLURONIC L-101(商品名)の量を2.05gに変更した以外は乳剤Dと同様に調製した。得られた乳剤を乳剤Aと同様にして調査した結果、総粒子投影面積の99.5%を超える割合が平板状粒子により占められていた。この乳剤は主平面が(111)面で、平均ECDは1.87 μm であり、それらのCOVは23であった。色素吸着法から求めた乳剤粒子の平均厚さは、0.066 μm であった。

【0133】〈乳剤F〉

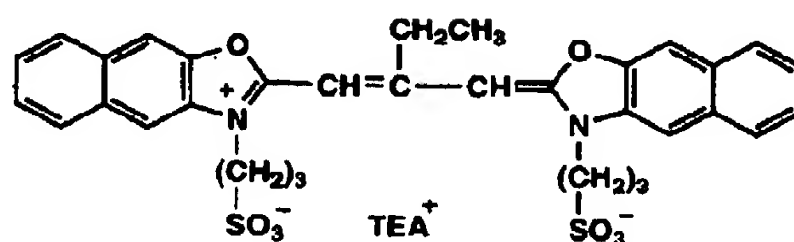
(超薄平板状粒子 本発明) 攪拌機に予め含有させる旭電化(株)製PLURONIC L-101(商品名)の量を3.45gに変更した以外は乳剤Dと同様に調製した。得られた乳剤を乳剤Aと同様にして調査した結果、総粒子投影面積の99.5%を超える割合が平板状粒子により占められていた。この乳剤は主平面が(111)面で、平均ECDは1.84 μm であり、それらのCOVは19であった。色素吸着法から求めた乳剤粒子の平均厚さは、0.068 μm であった。

【0134】〈増感工程〉次に、上記のようにして得られた乳剤A~Fそれぞれに、次に示す増感を施した。各乳剤試料0.5モルを40℃で溶解し、AgNO₃溶液とKI溶液を同時添加することによりpBrを約4に調整した。このとき、AgNO₃溶液とKI溶液は、この調整中に少量沈殿するハロゲン化銀が12% AgIであるような比で添加した。次に、分光増感色素1乃至3を合計被覆率が約70%になるように1:1:1の割合で添加した。その後、チオシアン酸カリウム、チオ硫酸ナトリウム、塩化金酸カリウムを添加して最適に化学増感を施した後、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラアザインデン(TAI)、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール(PMT)を添加した。全ての成分を添加後、混合物を60℃に加熱して増感を完了させ、冷却後、更にPMTを添加した。

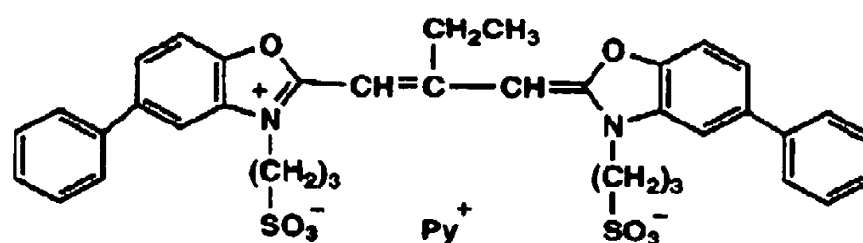
【0135】〈単層感光材料作製〉増感が施された乳剤

A～Fを、灰色銀ハレーション防止層で被覆した酢酸セルロースフィルム支持体にそれぞれ塗布し、この乳剤層を、界面活性剤とビス（ビニルスルホニル）メタン硬膜剤（ゼラチン総重量に対して1.75重量%）とを含有する4.3g/m²ゼラチン層でオーバーコートした。乳剤塗布量は0.646g Ag/m²であり、この層に*

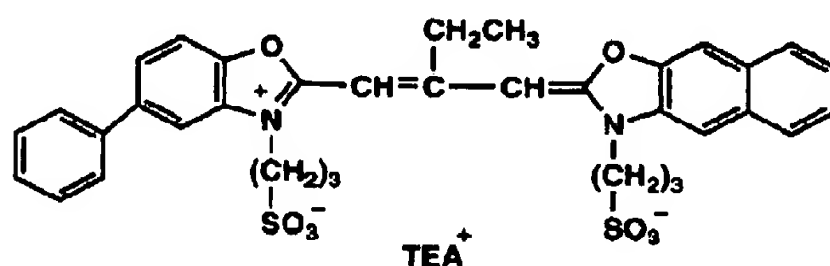
増感色素1



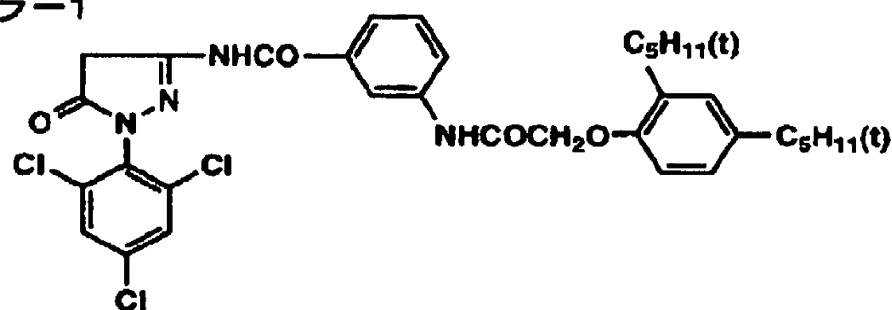
増感色素2



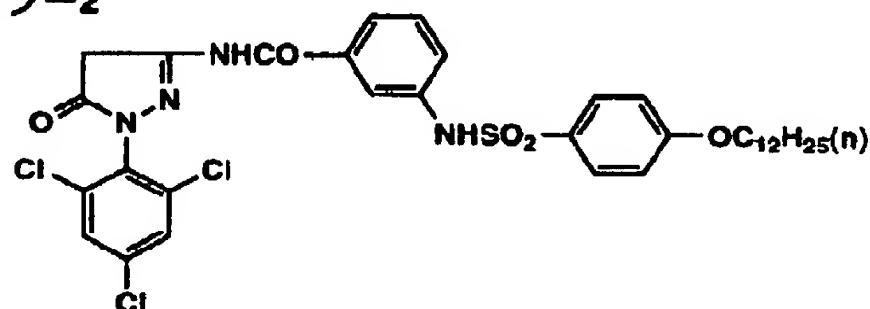
増感色素3



カプラー1



カプラー2



【0137】このようにして得られた試料1～6を、それぞれ白色光にて0.01秒ウェッジ露光し、以下の処

*は、カプラー1及び2、界面活性剤及びゼラチン総量1.08g/m²も含有させた。このようにして、乳剤A～Fに対してそれぞれ単層感光材料1～6を得、試料1～6とする。

【0136】

【化11】

理工程に従って発色現像した。

50 【0138】

【表1】

処理工程	処理時間	処理温度 (°C)
発色現像	3分15秒	38±0.3
漂白	45秒	38±2.0
定着	1分30秒	38±2.0
安定	60秒	38±5.0
乾燥	1分	55±5.0

(発色現像)

水	800ml
炭酸カリウム	30g
炭酸水素ナトリウム	2.5g
亜硫酸カリウム	3.0g
臭化ナトリウム	1.3g
沃化カリウム	1.2mg
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2.5g
塩化ナトリウム	0.6g
4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(β-ヒドロキシルエチル) アニリン硫酸塩	4.5g
ジエチレントリアミン五酢酸	3.0g
水酸化カリウム	1.2g

水を加えて1リットルとし、水酸化カリウム又は20% ※【0141】

硫酸を用いてpH10.06に調整する。 ※

(漂白液)

水	700ml
1,3ジアミノプロパン四酢酸鉄(III)アンモニウム	125g
エチレンジアミン四酢酸	2.0g
硝酸ナトリウム	40g
臭化アンモニウム	150g
氷酢酸	40g

水を加えて1リットルとし、アンモニア水又は氷酢酸を 30★【0142】

用いてpH4.4に調整する。 ★

(定着液)

水	800ml
チオシアン酸アンモニウム	120g
チオ硫酸アンモニウム	150g
亜硫酸ナトリウム	15g
エチレンジアミン四酢酸	2g

水を加えて1リットルとし、アンモニア水又は氷酢酸を ☆【0143】

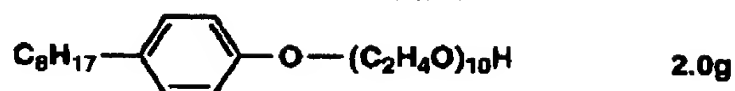
用いてpH6.2に調整する。 ☆

(安定液)

水	900ml
ジメチロール尿素	0.5g
ヘキサメチレンテトラミン	0.2g
1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オン	0.1g
シロキサン(UCC製 L-77)	0.1g
アンモニア水	0.5ml

【0144】

【化12】



50 【0145】水を加えて1リットルとし、アンモニア水

又は50%硫酸を用いてpH8.5に調整する。その後、光学濃度計（コニカ製PDA-65型）を用いて感度及びカブリを測定した。

【0146】（評価）

－感度－

カブリ+0.2の濃度を与える露光量E（Eは単位；ルクス・秒で表す）の逆数の対数の相対値で表した。*

試料 No.	乳剤	PLURONIC含有量 (g)	平均円相当径 (μ m)	変動係数 (%)	平均厚さ (μ m)	感度	カブリ	備考
1	A	—	1.88	32	0.140	100	0.21	比較例
2	B	—	1.91	37	0.083	107	0.22	比較例
3	C	—	1.89	29	0.084	113	0.20	本発明
4	D	1.15	1.88	26	0.085	116	0.18	本発明
5	E	2.05	1.87	23	0.086	121	0.16	本発明
6	F	3.45	1.84	19	0.088	129	0.11	本発明

【0150】表2から明らかなように、本発明の単分散性に優れた超薄平板状粒子（乳剤C～Fを使用）を含有する試料3乃至6は、乳剤A及び乳剤Bを使用した試料1及び2と比較して高感度で、かつ低カブリであり、円相当径の分布が狭くなるほどその効果は著しく増大していることが分かる。以上から、超薄平板状粒子において円相当径の単分散性を達成することにより、従来に無かった高感度かつ低カブリな写真乳剤を得ることができ

る。

【0151】実施例2

（乳剤G）

（転位線導入超薄平板状粒子 本発明）上記乳剤Eの調製過程において、成長過程の一部を下記のように変更する以外は同様に調製した。全銀量の70%に相当する平板状粒子が生成された時点でAgNO₃、KBr及びAgIの添加を中断し、KI水溶液を3分間に渡って一定流量で添加した。この時のKIの添加量は、前記全銀量の70%に相当する平板状粒子の4%に相当するAgI粒子を生成し得る量である。この後、全銀量の30%に相当する残りのAgNO₃、及びKBrの添加を再開した。この間の反応器内のpBr及びpHは、上記乳剤Eのそれらと同じ値を維持するようにし、その後は乳剤Eと同様に洗浄、調整した。

【0152】（乳剤H）

（転位線導入超薄平板状粒子 本発明）上記乳剤Eの調製過程において、成長過程の一部を下記のように変更する以外は同様に調製した。全銀量の70%に相当する平板状粒子が生成された時点でAgNO₃、KBr及びAgIの添加を中断し、p-ヨードアセトアミドベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液を前記乳剤FにおけるKIと同モル量添加し、続いて亜硫酸ナトリウム水溶液をp-ヨードアセトアミドベンゼンスルホン酸ナトリウムの1.5倍モル量添加した。更にNaOH水溶液でpHを9.0に調整して8分間保持し、沃素イオンを生成させた後、pHを5.9に戻した。この後、全銀量の30%に相当する残りのAgNO₃、及びKBrの添加を再開した。この間の反応器内のpBr及びpHは、上記乳剤

*【0147】－カブリ－

未露光部での光学絶対濃度で表した。

【0148】試料1の感度を100としたときのそれぞれの相対感度及びカブリを表2に示す。

【0149】

【表2】

Eのそれらと同じ値を維持するようにした。その後は乳剤Eと同様に洗浄、調整した。

【0153】（乳剤I）

（転位線導入超薄平板状粒子 本発明）上記乳剤Hの調製過程において、成長過程の一部を下記のように変更する以外は同様に調製した。pHを5.9に戻した後、全銀量の30%に相当する残りのAgNO₃、及びKBrの添加を再開する際、この添加の間の反応器内のpAgは8.1を維持するようにした。その後は乳剤H、即ち乳剤Eと同様に洗浄、調整した。

【0154】上記乳剤G～Iを乳剤Aと同様に調査した結果、平均円相当径、変動係数、平均厚さは、乳剤Eのそれらとほぼ同様の値を得た。乳剤G～Iの電子顕微鏡による転位線観察の結果を以下の表3に示す。

【0155】（増感及び単層感光材料作製）次に、上記乳剤G～Iそれぞれに実施例1と同様の増感を施した。更に増感が施された乳剤G～Iを使用して実施例1と同様に単層感光材料を作製し、乳剤G～Iに対してそれぞれ単層感光材料7～9を得、試料7～9とする。

【0156】（評価）このようにして得られた試料7～9について、実施例1と同様に感度及びカブリを測定した。実施例1で作製した試料5の感度を100としたときのそれぞれの相対感度及びカブリを以下の表3に示す。

【0157】－圧力特性－

試料5及び試料7～9について、次の方法で圧力特性の評価を行った。相対湿度55%の雰囲気中に3時間以上置いた後、同雰囲気中で、太さ0.1mmφの針で3.5gの荷重を加え、1cm/秒の速さで乳剤面を引っ掻いた。その後実施例1と同様に露光、現像処理した後、5 μ m×1mmの測定スリットで圧力の掛かった部分と圧力のかかっていない部分の濃度を測定した。試料5及び試料7～9それぞれの圧力によるカブリの増加を Δf_{og} として、同様に示す。

【0158】

【表3】

試料 No.	乳剤	フリンジ部のみ 転位の粒子の割合 (%)	10本以上転位を 有する粒子の割合 (%)	感度	カブリ	Δfog
5	E	—	—	100	0.13	0.93
7	G	40	36	109	0.13	0.78
8	H	65	61	115	0.12	0.49
9	I	84	79	121	0.11	0.36

【0159】表3から明らかなように、本発明の単分散性に優れた超薄平板状粒子に転位線を導入することにより、感度／カブリ比が高くなると共に、圧力特性が向上していることが分かる。特にフリンジ部に高密度に局在し

【0160】実施例3

（乳剤J～M）

（エビタキシャル超薄平板状粒子 本発明）増感を施していない上記乳剤E、F、G、Iに、次に示すように銀塩エビタキシャルを含む増感を施し、それぞれ乳剤J～Mとした。

【0161】（エビタキシャル増感）各乳剤0.5モルを40℃で溶解し、AgNO₃溶液とKI溶液を同時添加することによりpBrを約4に調整した。このとき、AgNO₃溶液とKI溶液は、この調整中に少量沈殿するハロゲン化銀が12%AgIであるような比で添加した。次に、2M%NaCl（ヨウ臭化銀ホストの最初の量を基準として）を添加後、分光増感色素1乃至3を合計被覆率が約70%になるように1：1：1の割合で添加し、その後、AgNO₃溶液とNaCl溶液のバランスをとったダブルジェット添加により6M%AgClエビタキシーを形成させた。この操作により、エビタキシー成長がホスト平板粒子の主としてコーナーとエッジに生じた。

【0162】続いて上記増感色素1乃至3を追加して最適に分光増感を施した。これより後は実施例1と同様に、チオシアン酸カリウム、チオ硫酸ナトリウム、塩化金酸カリウムを添加して最適に化学増感を施した後、TAI、PMTを添加した。全ての成分を添加後、混合物を60℃に加熱して増感を完了させ、冷却後、更にPMTを添加した。

【0163】〈単層感光材料作製〉次に、上記エビタキシャル増感が施された乳剤J～Mを使用して実施例1と同様に単層感光材料を作製し、乳剤J～Mに対してそれぞれ単層感光材料10～13を得、試料10～13とした。このようにして得られた試料10～13について、実施例1と同様に感度及びカブリを測定した。実施例1で得られた試料5の感度を100としたときのそれぞれの相対感度及びカブリを以下の表4に示す。又、試料5及び試料10～13について、実施例2と同様に圧力特性の評価を行いそれぞれの Δfog を得、これも同様に表4に示す。

【0164】

【表4】

試料 No.	乳剤	感度	カブリ	Δfog
5	E	100	0.13	0.93
10	J	112	0.11	0.91
11	K	128	0.09	0.86
12	L	117	0.13	0.74
13	M	131	0.11	0.34

【0165】表4から明らかなように、本発明の単分散性に優れた超薄平板状粒子に、更にエビタキシャルを含む増感を施した試料10～13は、感度／カブリ比に優れ、圧力特性が向上していることが分かる。又、特に試料12及び13では、更に粒子のフリンジ部のみに10本以上の転位線が高密度に局在しており、感度／カブリ比の向上と共に圧力特性が著しく改良されていることが分かる。

【0166】尚、本発明のこれらの超薄平板状粒子を多層写真感材に適用した場合でも、同様の効果を表した。

【0167】

【発明の効果】本発明により単分散性に優れ、高感度でかつ低カブリを達成し、更に圧力特性に優れた超薄平板状粒子含有乳剤を得ることができる。